

研究简报·

文章编号:1006-3471(2003)03-0368-05

## 电解制备纯铁及其 $RRR_H$ 法研究

曹为民<sup>1</sup>, 印仁和<sup>\*1</sup>, 严惠根<sup>1</sup>, 张义炳<sup>2</sup>, 戴迎春<sup>3</sup>

(1. 上海大学理学院化学系 上海; 2. 上海大学理学院物理系 上海 200436;

3. 华东理工大学国家重点化学工程联合实验室 上海 200237)

**摘要:** 以工业废铁屑为原料制备高纯度电解铁, 纯度可达 99.98% 以上. 应用剩余电阻率比 ( $RRR_H$ ) 法, 在外加垂直磁场 800 Oe 下分别测定该电解铁在 4.2 K 和 298 K 时的电阻率, 并得出样品对应的剩余电阻率比 ( $RRR_H$ ). 研究表明: 电解铁纯度越高, 其  $RRR_H$  越大. 通过 SEM 断面形貌观察, 在 Ti 基片上电解制备的纯铁非常致密.

**关键词:** 纯铁; 电解制备;  $RRR_H$  法; SEM

**中图分类号:** TF 111.52, TQ 150.1

**文献标识码:** A

高纯度电解铁具有与普通铁很不相同的性质<sup>[1~3]</sup>, 在超高张力钢, 耐腐蚀合金, 原子反应堆等材料以及磁性材料, 电子材料, 非晶合金等专用材料方面有着广泛用途. 正因为如此, 对高纯度铁的研究近年来特别引人注目. 然而铁因其高过电位及特殊的磁性电子结构, 在电解过程中, 诸多电位较负的金属离子都能与铁发生异常共沉积, 致使欲从电解法制备高纯度铁存在很大困难. 此外纯度的检测亦属不易. 高纯度电解铁的纯度用化学方法往往引起误差: 一是准确到  $10 \times 10^{-6} \text{ kg/kg} \sim 100 \times 10^{-6} \text{ kg/kg}$  数量级以下化学元素分析已非常困难; 二是因漏检不纯物而使纯度偏高. 因此极望能有准确可信的纯度检测方法.

本工作利用废铁屑制备电解铁, 用化学分析法分析了其杂质含量, 并尝试用剩余电阻率比法<sup>[4]</sup>检测铁的纯度.

## 1 实验

### 1.1 电解液的组成及电解条件

电解液组成及电解条件见表 1. 所用的氯化亚铁制备乃以工业废铁屑作原料<sup>[5]</sup>, 先经 10% 稀盐酸除锈, 再用脱脂液浸泡 1 h, 然后溶于稀盐酸中 (水: 酸 = 1:2), 制得氯化亚铁粗电解液. 粗电解液再用新鲜铁屑进行置换后依次过滤, 浓缩, 结晶, 二次蒸馏水重结晶即得氯化亚铁晶体. 实验时, 使用 ZF-5 型恒电仪和 CS501 型超级恒温槽.

收稿日期: 2002-12-14, 修订日期: 2003-05-09

\* 通讯联系人, Tel: (021-66134594), E-mail: cwm213@sohu.com

国家重点化学工程联合实验室资助

表 1 电解制备纯铁电解液组成及电解条件

Tab. 1 The bath composition and electrolytic conditions for the pure iron electrolyzed from scrap iron chips

FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O/ kmol·m <sup>-3</sup>	NaCl/ kmol·m <sup>-3</sup>	J/ A·m <sup>-2</sup>	T/	Cathode	Anode	pH
1.2	2	200	95	Ti	Pt or pure Fe	4

## 1.2 电解铁的含量分析

Ni, Cu, Pb, Zn, Co 等金属杂质元素的含量分析分别使用 AFS-2201 原子荧光分光光度计(北京海光仪器公司), 3510 火焰原子吸收光谱仪(惠普上分厂), PE-300 石墨炉原子吸收光谱仪(Park P. E 公司)测定. C, S, P, N, B 非金属杂质元素的含量由上海材料所测定.

## 1.3 RRR<sub>H</sub> 法检测

用 DW3 低温胶(上海合成树脂研究所)将退火后的电解铁片粘在绝缘板上, 于 60 °C 下固化 2 h, 然后用 YAG 多用途激光加工机加工成“ I ”字形, 宽度约 50 μm, 误差 ±20 μm. 在外加垂直磁场 800 Oe, 电流密度 5 A·mm<sup>-2</sup> 的条件下用 6 位数字电压表分别在液氮(4.2 K)和空气中(298 K)测定样品两端的电压.

## 1.4 电解铁断面形貌的 SEM 观察

将电解铁样品(1 cm × 2 cm)洗净, 烘干, 再拉断, 然后用 SEM(扫描电子显微镜)观察其断面形貌.

# 2 结果与讨论

## 2.1 电解铁的杂质含量分析

用化学分析法总共分析了电解铁样品(电解条件见表 1)的 20 个金属与非金属杂质元素. 结果如表 2 所列. 分析中发现, 样品 No. 1 的 Cu, Ni, Co, Ca 等几个元素含量较高. 而对样品 No. 2 和 No. 3, 因在电解制备过程中乃使用隔膜将阴、阳极区隔离, 以防阳极液特别是 Fe<sup>3+</sup> 形成的胶状物直接浸入阴极区, 从而提高了电解效率和电解铁纯度. 此外, 还配合使用预电解<sup>[6,7]</sup>以及在阴极区放置纯铁等手段, 进一步降低了杂质元素的含量, 使电解铁纯度大为提高. 即如表 3 所见, 样品 No. 3 的纯度达到了 99.983 %.

## 2.2 RRR<sub>H</sub> 法检测电解铁纯度

对纯度足够高且杂质缺陷浓度足够低的金属, 据马西森(Matthiesen)定则, 其电阻率可看成是两独立项之和:  $\rho = \rho_1 + \rho_r$ , 此处  $\rho_1$  是由晶格格点热运动所引起的, 称为声子电阻率或理想电阻率, 与温度有关;  $\rho_r$  是由杂质和缺陷所引起的, 称为剩余电阻率, 与温度无关. 在高温区,  $\rho_1 \gg \rho_r$ ; 当温度很低, 如  $T = 4.2$  K 时, 由于此时基本上没有晶格格点热运动,  $\rho_1 \approx 0$ , 对于磁体铁, 当纯度较高时, 在没有外加磁场下会受到地球磁场和退磁工艺等的影响, 如有外加磁场存在, 则又会受到外加磁场的影响, 在 RRR<sub>H</sub>(RRR<sub>H</sub> =  $\rho_{298K}/\rho_{4.2K}$ )测定中一般多采用外加垂直磁场(> 700 ~ 800 Oe)于 4.2 K 下测其最小电阻率, 此时  $\rho_{4.2K}$  几乎全部是由杂质所引起的, 因此可用 RRR<sub>H</sub> 值来判定铁的纯度, 比值越高, 其纯度也越高.

表 2 电解铁样品的杂质元素含量( $10^{-6}$  kg/kg)Tab. 2 Impurities content of electrolyzed iron specimen ( $10^{-6}$  kg/kg)

Element	No. 1	No. 2	No. 3
As	0.45	1.35	0.43
Sb	0.10	0.11	0.10
Sn	0.23	0.27	0.20
Bi	0.05	0.10	0.26
Mn	*	*	0.06
Cu	58.06	16.10	16.20
Ca	23.55	0.99	1.52
Mg	8.21	1.71	10.21
Co	154.32	62.01	41.01
Ni	70.45	21.37	15.05
Cr	1.07	0.02	0.70
Cd	0.22	0.25	0.09
Pb	8.94	4.34	2.20
Al	0.99	0.03	0.01
Hg	0.79	0.20	*
C	45	40	40
S	10	10	10
P	< 10	< 10	< 10
N	< 15	< 15	< 15
B	< 5	< 5	< 5

Note: \* indicates the content of this element is too low to be measured

表 3 不同电解条件下电解铁样品的纯度比较

Tab. 3 Comparisons between the purity of electrolyzed iron specimen at different electrolysis conditions

No.	T/	Current density / $A \cdot m^{-2}$	Anode	Semipermeable membrane	Pre-electrolysis	Purity/ %
1	95	200	Pt	No	No	99.959
2	95	200	Pt	Yes	Yes	99.981
3	95	200	Fe	Yes	Yes	99.983

低温实验中,所用的电流导线往往又细又长,并要通过温度梯度很大的区域.由于引线电阻较大且不很稳定,有时甚至比待测样品的电阻值还要大得多,为了消除引线电阻的影响,本文采用四引线法:先将光刻好的铁片两端各引出两根导线,用钢固定,这样就引出四根导线,把供电的引线和测量电压的引线分开,再连接到测量线路中,然后将样品连同导线一起放入玻

璃双层液氮杜瓦瓶中. 杜瓦瓶先抽真空, 然后在隔层内放入液氮, 经预冷后, 再放入液氮, 再对样品预冷, 当液氮表面沸腾平静下来时即可进行测量.

在外加垂直磁场  $800\text{ Oe}$  和  $5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  的电流密度下, 分别测得各样品在  $298\text{ K}$  和  $4.2\text{ K}$  时的电压  $V_x$  值, 进而算出此条件下各样品  $RRR_H$  值 ( $= V_x(298\text{ K})/V_x(4.2\text{ K})$ ), 即如表 4 所列. 样品 No. 1, No. 2 和 No. 3 的  $RRR_H$  值分别为 71, 115, 121. 对照表 3 即可看出,  $RRR_H$  值随着电解铁纯度不同而不同, 纯度越高,  $RRR_H$  值也大, 这和化学分析法结果基本吻合.

表 4 在外加垂直磁场  $800\text{ Oe}$  和电流密度  $5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  下电解铁样品的  $RRR_H$  值

Tab. 4 The  $RRR_H$  value of electrolyzed iron specimen at an applied longitudinal-magnetic field of  $800\text{ Oe}$  and current density of  $5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$

No.	$V_x/V(298\text{ K})$	$V_x/V(4.2\text{ K})$	$RRR_H$
1	4.644	0.065	71
2	3.326	0.029	115
3	4.122	0.034	121

### 2.3 电解铁的 SEM 形貌

图 1 为样品 No. 2 的 SEM 断面照片. 显然, 该样品是采用金属 Ti 基片在  $95^\circ\text{C}$  下电解制备得到的纯 Fe 薄片. 由图可见, 样品的内部组织非常致密, 且有较好的强度, 符合需要.

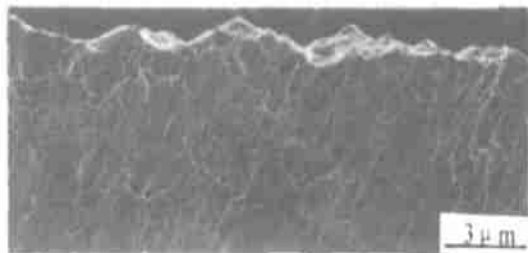


图 1 Ti 基片上电解制备的纯铁样品 No. 2 的 SEM 断面图

Fig. 1 SEM cross section of the pure iron (No. 2 sample) electrolyzed on Ti substrate

## 3 结 论

确立了以废铁屑为原料电解制备纯铁的电解条件. 采用原子吸收光谱法等对样品的纯度进行分析, 发现电解过程使用隔膜将阴、阳极区隔离以及预电解和用纯铁

片作阳极等手段可明显降低杂质的含量, 纯度达 99.98% 以上. 应用  $RRR_H$  法在外加垂直磁场  $800\text{ Oe}$ , 电流密度  $5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  下测定了电解铁的  $RRR_H$  值. 纯度越高,  $RRR_H$  值越大. 以  $RRR_H$  法作为高纯度金属的纯度检测的方法, 无论从理论上还是从实际应用中均是可行的.

## Study of Electrolyzed Pure Iron and $RRR_H$ Method

CAO Wei-min<sup>1</sup>, YIN Ren-he<sup>\*1</sup>, YAN Hui-gen<sup>1</sup>, ZHANG Yi-bing<sup>2</sup>, DAI Ying-chun<sup>3</sup>

(1. Dept. Chem., Shanghai University, Shanghai 200436, China,

2. Dept. Phys. Shanghai University, Shanghai 200436, China,

3. China National United Engineering Laboratory ECUST, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The high purity electrolytic iron was made from scrap iron chips. The purity of electrolyzed pure iron was above 99.98 % by chemical analysis. The resistivity was measured at 298 K and at 4.2 K under an applied longitudinal-magnetic field of 800 Oe. The ratio of resistivity at 298 K to that at 4.2 K, The value of residual resistivity ratio ( $RRR_H$ ) roughly depended on the purity of iron. Pure iron electrolyzed on Ti substrate had very compact texture as evident by SEM.

**Key words:** Pure Iron, Electrolytic preparation,  $RRR_H$  method, SEM

### References:

- [1] Kunio Takada. Analysis of high purity iron-past and present[J]. Bulletin of the Japan Institute of Metals, 1990, 29:267~268.
- [2] Hiroshi Kimura. Importance of the purification for the fundamental research of metallic materials[J]. Bulletin of the Japan Institute of Metals, 1994, 33:3~4.
- [3] Seiichi Takaki. The characteristics of ultra high purity iron[J]. Bulletin of the Japan Institute of Metals, 1994, 33:6~10.
- [4] Kenji Abiko, Hiroshi Kimura, Yasuo Nakane. High purity electrolytic iron capable to cold working without melting or annealing[J]. Transactions ISIJ, 1984, 24:19.
- [5] Cao Weimin, Yin Renhe, Yan huigen, et al. Pure iron electrolyzed from scrap iron chips[J]. Electrochemistry, 2003, 9(1):93~97.
- [6] Yin Renhe, Lu Kang, Dai Yinchun, et al. Influence of impurities Cu, Zn, Sn on electrolytic production[J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000, 21:183~186.
- [7] Yin Renhe, Lu Kang, Cao Weimin, et al. Influence of impurities Co, Ni, Cd on electrolytic production of high purity iron[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2000, 26:183~187.